Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Stärkekörner.

(Arbeiten des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität. XXV.)

Von Bruno Brukner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1883.)

Einleitung.

In der nachfolgenden Abhandlung wurde der Versuch gemacht, auf Grund genauer Beobachtungen und durch eine präcise Fragestellung einige Klarheit in die Frage der chemischen Beschaffenheit der Stärkekörner zu bringen, da dieselbe bisher von den verschiedenen Forschern ganz verschieden beantwortet wurde. Die bisher ausgesprochenen und geltenden Ansichten, die sich auf unseren Gegenstand beziehen, sind kurz die folgenden:

Im Jahre 1856 hat Carl Nägeli auf der 32. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien mitgetheilt, dass aus den Stärkekörnern ohne Veränderung ihrer Structur ein mit Jod sich blaufärbender Theil ausgezogen werden könne: die Granulose.

1859 hat Jessen gefunden, dass beim Zerreiben der Stärkekörner unter Wasser etwas Stärkesubstanz in Lösung gehe, die lösliche Stärke; er sprach sich jedoch nicht über die Beziehung derselben zur Granulose aus.

1866 hat Nasse, der sich hauptsächlich mit der Umwandlung der Stärke in die Dextrine beschäftigte, einen Theil des Kleisters, nämlich das Kleisterfiltrat mit dem Namen Amidulin belegt, ohne jedoch dieses von den bekannten ähnlichen Körpern genügend abzugrenzen.

1874 endlich theilte W. Nägeli mit, dass er mit 12%iger Salzsäure aus den Stärkekörnern einen Körper ausziehen könne,

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

der von der Stärke wesentlich verschieden sei; er nannte ihn Amylodextrin.

Inwieweit nun und ob überhaupt diese vier Körper verschiedene chemische Individuen sind, bildet den ersten Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Eine zweite, hiemit in engem Zusammenhange stehende Untersuchung gilt der Prüfung der von Brücke im Jahre 1872 ausgesprochenen und trotz des Widerspruchs anderer Forscher (wie W. Nägeli) bis heute aufrecht erhaltenen Annahme, dass in der Stärke eine Substanz enthalten sei, welche Jod stärker anziehe als Granulose und dasselbe roth einlagere: die Erythrogranulose.

Als dritter und letzter Gegenstand soll die Jodreaction, die in ihren Details auch heute noch manche Unklarheiten und Schwierigkeiten bietet, abgehandelt werden.

I. Das Amidulin.

Seit dem Anfange des Jahrhunderts nehmen die Botaniker und Chemiker an, dass Stärke in kaltem Wasser unlöslich sei; ja Caventon (1826) stellte dies geradezu als das Hauptmerkmal der Stärke hin. Auch heute ist man noch vielfach dieser Ansicht, obwohl schon im Jahre 1829 von Guibourt[1] die Löslichkeit zerriebener Stärkekörner in kaltem Wasser bewiesen wurde. Trotzdem hielt C. Nägeli noch 1858 die Ansicht von der Unlöslichkeit der Stärke aufrecht. „Denn", sagt er, „wenn dieselbe mit Wasser zerrieben wird, so bleibt das Wasser bei Zusatz von Jod farblos; und wenn man Stärkekleister mit Jodlösung versetzt, so wird ebenfalls die Flüssigkeit selbst nicht gefärbt."[2]

Bald nach dem Erscheinen des grossen Nägeli'schen Werkes über die Stärkekörner bewies Jessen 1859[3] die Löslichkeit der Stärke. Seine Angaben wurden 1860 von Delffs[4] bestätigt. Die Behauptungen Jessen's und Delff's blieben nicht ohne Widerspruch. Noch im selben Jahre trat ihnen Knop[5] mit dem Einwande entgegen, dass beim Zerreiben im Mörser Wärme

[1] Ann. d. chim. et phys. 2. XL, pag. 183.

[2] Die Stärkekörner. Zürich, pag. 167.

[3] Pogg. Ann. Phys. Chem. 106.

[4] Pogg. Ann. Phys. Chem. 109.

[5] Chem. Centralblatt, neue Folge. V.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

erzeugt werde, welche eine Verkleisterung bewirke. Jessen erwiderte 1864,[1] dass er auf einem, in die Flüssigkeit eingesenkten Thermometer nie mehr als 22·1° habe ablesen können. Dieser Einwand ist gewiss nicht beweiskräftig; denn wenn man in einem Mörser Stärke mit Sand oder Glaspulver unter Wasser zerreibt, wird auch, wenn die ganze Flüssigkeit nur auf 22·1° erwärmt wird, doch gerade an jenen Stellen, wo ein Stärkekorn zerdrückt werden soll, eine viel höhere Temperatur entstehen. Man denke nur, wie man durch verhältnissmässig leichte Schläge mit einem Stücke Stahl Funken aus dem Stein zu schlagen vermag, wobei kaum eine messbare Erwärmung von Stein und Stahl eintreten wird, während dieselbe gleichwohl an einzelnen Stellen sogar genügt, ein losgerissenes Steinpartikelchen glühend zu machen.

Um dem Knop'schen Einwande zu begegnen, stellte W. Nägeli[2] 1874 den Versuch auf folgende Weise an: Er bettete Stärkekörner in Gummi, liess diese Masse trocknen und machte dann Schnitte zur mikroskopischen Untersuchung. Waren die Schnitte so dünn, dass die Körner zerschnitten waren, so bläute Jod nicht nur die Körnertheile selbst, sondern ein wenig auch den jeweilig verwendeten Wassertropfen. Dieser liess beim Eintrocknen viele blaue Pünktchen zurück, gerade so, als ob ein Tropfen filtrirten Kleisters mit Jod behandelt worden und am Objectträger eingetrocknet wäre. „Es ist also," schliesst W. Nägeli hieraus, „etwas Stärke in Lösung gegangen; denn das Gummi konnte die Färbung nicht verursachen. Für sich wurde es durch Jod und Wasser nicht gebläut; ebensowenig konnte man nach dem Eintrocknen mit Jod etwas Blaugefärbtes sehen. Auch ist nicht zu denken, dass das Gummi etwas an der Stärke verändere."

Ich machte zu denselben Zwecken noch auf andere Art den folgenden

Versuch (1):

Ich zerrieb die Stärkekörner, nachdem ich sie vorher unter dem Exsiccator vollkommen getrocknet hatte, zwischen zwei

[1] Pogg. Ann. Phys. Chem. 122.

[2] Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig, pag. 24.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

starken Spiegelglasplatten. Die so bei Wasserausschluss zerdrückten Körner zeigten unter dem Mikroskop viele Risse und Sprünge, einzelne Körner waren ganz zerbrochen, einzelne aber hatten trotz des Wasserausschlusses ihr Volumen bedeutend vergrössert. Nun kehrte ich die an den Platten adhärirende Stärke mit einem Pinsel zusammen und in ein kleines Probeglas, nahm mit wenig Wasser auf, filtrirte einige Male und erhielt eine nach Ausweis mikroskopischer Prüfung vollkommen klare, mit Jod sich blau färbende Stärkelösung.

Der Charakter einer solchen Lösung ist der einer Mizellarlösung; nach allen bisherigen Untersuchungen ist sie nicht diffusionsfähig; desshalb bleibt sie aber doch immer eine Lösung. Ausser den bisherigen Versuchen über die Diffusion der Stärke, welche insbesondere von Carl und Walter Nägeli angestellt worden sind, spricht auch noch der folgende Umstand in beredter Weise dafür, dass die Stärke nicht diffusibel ist. Da nachgewiesener Massen die inneren weicheren Theile des Stärkekorns in kaltem Wasser löslich sind, das Stärkekorn weiters die Fähigkeit besitzt, sehr viel Wasser aufzusaugen, ja im gewöhnlichen lufttrockenen Zustande schon 35 bis 40 Percent, in der Pflanze aber meistens über 60 Percent Wasser enthält,[1] so würde die Stärke aus dem Korne heraus diffundiren. Jedenfalls aber müsste es leicht möglich sein, durch Behandlung mit kaltem Wasser die lösliche Stärke aus dem unverletzten Korn zu ziehen, wenn sie diffusibel wäre. Dies ist aber bis jetzt nicht gelungen. Ich machte zu diesem Zwecke folgenden

Versuch (2):

Ich liess nämlich eine grössere Quantität Weizenstärke, welche den Lösungsmitteln im Allgemeinen weniger widersteht als Kartoffelstärke, mit dem dreifachen Wasserquantum in einem Glaskolben, der mit einem Korkpfropfen verschlossen war, durch drei Wochen stehen, indem ich während dieser Zeit täglich zwei- bis dreimal Flüssigkeit und Körner tüchtig durcheinander schüttelte. Nach abgelaufener dritter Woche filtrirte ich und

---

[1] C. Nägeli. Die Stärkekörner, pag. 53 sqq.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

dampfte das Filtrat zu etwa $^{1}/_{5}$ des ursprünglichen Volumens ein, um die etwa aufgelöste Stärke concentrirter zu haben. Bei Behandlung mit Jod erhielt ich jedoch nicht die geringste Blaufärbung.

Daraus lässt sich wohl mit gutem Grunde schliesen, dass die äusseren festeren Schichten des Kornes (die Hüllen) den inneren gegenüber so wie eine Membran wirken; dass man daher mit Wasser die lösliche Stärke nur ausziehen kann, indem man die äusseren Schichten mechanisch verändert, zerreist oder zerschneidet und so den direkten Austritt der Stärkelösung ermöglicht. Dieser Gegensatz zwischen äusseren und inneren Schichten wurde übrigens schon öfters vermuthet und ausgesprochen, so zuerst von Jessen (1859) und später (1864) von Weiss und Wiesner.[1]

Carl Nägeli hat 1858 jenen Theil des Stärkekorns, der durch Speichel ausgezogen werden kann und mit Jod blau gefärbt wird, Granulose genannt. Name und Begriff Granulose sind seitdem in der Wissenschaft (namentlich in botanischen Werken) so gang und gäbe geworden, dass es, ehe man in der Stärkegruppe eine neue Eintheilung vornehmen kann, vor Allem nöthig ist, sich über die Granulose klar auszusprechen. Nichtsdestoweniger vermissen wir in der neueren Literatur über Stärke eine derartige Auseinandersetzung. Selbst bei Brücke, der über die chemische Beschaffenheit und Gruppirung der Kohlehydrate sehr viel gearbeitet hat, finden wir hier eine Lücke. So meint er nur beiläufig, ohne dann irgendwie näher darauf einzugehen, dass zweipercentige Schwefelsäure klare Stärkelösungen gebe (Amidulin), gequollene Stärke (Granulose) aber nicht. Ich konnte bei gleich concentrirten Stärkelösungen, ob nun etwas Säure dabei war oder nicht, auch nicht den geringsten Unterschied wahrnehmen. Da Brücke selbst zugibt, dass das Amidulin „im Übrigen alle chemischen Eigenschaften der Granulose“ habe, so kann ich keinen Grund finden, aus dem man im Amidulin etwas von der Granulose Verschiedenes erkennen sollte. Ich stehe daher nicht an, zu behaupten: Die schon in kaltem Wasser

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 46. Bd., II., pag. 318.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

lösliche, mit Jod sich blau färbende Substanz des Stärkekorns oder (Nasse's) Amidulin und die von C. Nägeli mit Speichel ausgezogene, und Granulose benannte Substanz sind identisch.

II. Der Kleister.

Bei einem Worte und Begriffe, dem man schon in der Umgangssprache so häufig begegnet, sollte man es kaum für nöthig halten, die Bedeutung desselben zu erklären. Nichtsdestoweniger haben in unserem Falle noch einige wissenschaftliche Streitigkeiten statt. So bildete erst in jüngster Zeit die bekannte Erscheinung des Aufquellens der Stärkekörner beim Zerschneiden den Gegenstand einer Controverse zwischen A. J. W. Schimper und Carl Nägeli.

Schimper ist, wie man aus einer Stelle seines Aufsatzes über Stärkewachsthum (Bot. Ztg. 25. März 1881) entnehmen kann, der Meinung, dass man zwischen gequollener Stärke einerseits und verkleisterter Stärke oder Kleister andererseits zu unterscheiden habe und hält das Aufquellen der Körner beim Zerschneiden für eine Erscheinung der ersteren Art, also für eine Erscheinung der natürlichen Quellung.

Nägeli hingegen unterscheidet zwischen Imbibition (natürlicher Quellung) einerseits und Verkleisterung andererseits und fasst unsere fragliche Erscheinung als Verkleisterung auf. Über den Unterschied zwischen Imbibition und Verkleisterung äussert er sich folgendermassen: „Beide Vorgänge sind wesentlich verschieden, obwohl sie häufig unrichtiger Weise als Quellung zusammengeworfen werden. Die Imbibition, die man auch als natürliche Quellung bezeichnen könnte, lässt die Organisation des Stärkekorns in der unveränderten Beschaffenheit, die es in der Pflanze besitzt. Bei der künstlichen Quellung oder Verkleisterung findet eine Veränderung der ursprünglichen Organisation, eine Desorganisation statt, welche nach der Mizellartheorie in einem Zerfalle der grösseren Mizelle in kleinere besteht.“ [1]

---

[1] Bot. Ztg., 7. Oct. 1881.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal ist nach dieser eingehenden Erklärung und Darstellung die Organisation des Kornes. Aber auch damit gewinnen wir noch immer keine sichere und unzweifelhafte Grenze. Lässt man nämlich unter dem Mikroskope sehr verdünnte Kalilauge zu unversehrten, „organisirten" Stärkekörnern treten, so kann man bei genauer Beobachtung die Entstehung des Kleisters von Moment zu Moment verfolgen. Die Organisation des Kornes verschwindet dabei nicht plötzlich, sondern die Schichtung wird immer weniger und weniger deutlich, eine Schichte um die andere verschwindet, bis wir bald an der einen, bald an der anderen Stelle und endlich im ganzen Korne von einer Schichtung nichts mehr wahrzunehmen vermögen. Dieser allmälige Üergang, der in dem Experimente erscheint, weist darauf hin, dass es auch nicht angeht, theoretisch eine exacte Unterscheidung zu statuiren; womit nicht geleugnet sein soll, dass praktisch ganz wohl mit imbibirter und verkleisterter Stärke je etwas Bestimmtes gemeint und ausgedrückt werden kann.

Abgesehen davon, dass man diesen allmäligen Übergang unter dem Mikroskop beobachten kann, kommt derselbe auch darin zum Ausdrucke, dass z. B. Kartoffelstärkekörner bei 46·25° C. schon deutlich aufquellen, bei 58·75° C. zu verkleistern beginnen, während die endgiltige Verkleisterung derselben, d. h. deren völlige Umwandlung in eine formlose Masse, die von den ursprünglichen Körnern nichts mehr erkennen lässt, erst bei 62·5° C. eintritt. Eben solche theils etwas kleinere, theils etwas grössere Differenzen hat Eduard Lippmann[1] auch bei anderen Stärkesorten aufgefunden. Beispielsweise führe ich folgende an:

	Deutliches Aufquellen	Beginn der Verkleisterung	Verkleisterung
Roggen	45·0 ° C.	50·0 ° C.	55·0 ° C.
Mais	50·0	55·0	62·5
Reis	53·75	58·75	61·25
Weizen	50·0	65·0	67·5
Arrow-root (Arum mac)	50·0	58·75	62·5
Gerste	37·5	57·5	62·5

[1] Journal f. pract. Chemie, 83, Leipzig 1861.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Was nun die theoretische Distinction betrifft, so erscheint es mir völlig überflüssig, ein Zerfallen der grösseren Mizelle in kleinere anzunehmen, da doch ein anderer, weit einfacherer Gedanke so nahe liegt. Wer nämlich mit Nägeli annimmt, dass die organische Substanz sich aus krystallinischen Molekülgruppen oder Mizellen aufbaue, der muss auch consequenter Weise folgern, dass diese Mizelle in einem bestimmten gegenseitigen Raumverhältnisse stehen (bei den Molekülen Aggregatzustand genannt), das wir hier in analoger Weise als mizellaren Aggregatzustand bezeichnen können. Die einem solchen zu Grunde liegende mizellare Cohäsion ist die ganz natürliche Folge der allgemeinen Massenanziehung.

Im imbibirten Zustande sind die Mizelle durch je eine Wasserschichte von einander getrennt; dies ergibt sich aus den auffallenden Erscheinungen beim Aufquellen und Eintrocknen der organisirten Substanzen. Nach Nägeli zerfallen diese Substanzen bei der Lösung nicht wie etwa Salz, Zucker u. s. w. in die Moleküle, sondern in die Mizelle. Dem entspricht vollkommen die überaus wichtige Thatsache, „dass die kleinsten Theilchen der Lösungen organisirter Verbindungen beim Übergang in den festen Zustand sich nicht zu Krystallen, sondern zu krystallähnlichen Körpern zusammenlegen, deren Bau mit dem der organisirten Substanzen übereinstimmt.“ [1]

Zur Erklärung einer Reihe von weiteren charakteristischen Eigenschaften der Mizellarlösungen nimmt Nägeli ferner an, dass die Mizelle, welche wegen ihres im Verhältniss zu den Molekülen grossen Gewichtes viel weniger beweglich sind, sich leicht an einander legen und ganze Mizellverbände bilden. Diese Annahme hält Nägeli für „um so sicherer, als ganz ähnliche Erscheinungen bei einem sichtbaren Objecte, nämlich bei den Spaltpilzen beobachtet werden, wenn dieselben aus Mangel an Eigenbewegung in einer Flüssigkeit sich zu Verbänden an einander legen können. Die Spaltpilze geben dann der Flüssigkeit bei ungleicher Vertheilung ebenfalls ein opalisirendes Aussehen, sie machen dieselbe durch ihr Zusammenhängen schleimig und fadenziehend, sie bewirken langsam sich bildende Niederschläge, sie verketten sich

---

[1] C. v. Nägeli, Theorie der Gährung, München 1879, pag. 100 sqq.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

zuweilen zu einem durch die ganze Flüssigkeit ausgespannten Gerüste von äusserst zarten und zerbrechlichen Fäden, was sich alles leicht mikroskopisch nachweisen lässt und uns die Berechtigung gibt, die nämlichen Wirkungen bei den viel kleineren Mizellen aus analogen Ursachen herzuleiten."

Ich habe nun mit einigen Strichen die Mizellartheorie skizzirt, um zu zeigen, dass man ganz wohl die Mizellartheorie annehmen kann, ohne nach derselben die Verkleisterung des Stärkekorns als den Zerfall der grösseren Mizelle in kleinere betrachten zu müssen. Vielmehr glaube ich, dass die Neigung der Mizelle, sich zu Verbänden zu vereinigen, zur Erklärung der Verkleisterung ausreicht. Es ist nur ganz natürlich, dass die Art dieser Verbände von der Temperatur ganz wesentlich abhängt und dass bei höherer Temperatur die Verbände loser sein werden als bei niedriger. Dass einige Reagentien auf die Mizellenlagerung von ebenso grossem Einflusse sind, als etwa die Temperatur, bedarf wohl nicht erst einer besonderen Erklärung. Gegen die Annahme des Zerfalles der grösseren Mizelle, welche sich mit Hilfe des polarisirten Lichtes als doppeltbrechende winzige Kryställchen erwiesen haben, in kleinere scheint mir aber besonders ihre Krystallnatur zu sprechen; soferne man nämlich durch diese Annahme zu einer Reihe von weiteren Annahmen genöthigt würde, welche die Mizellartheorie überflüssiger Weise compliciren müssten.

Wenn wir nun die vorstehenden Erörterungen auf unseren strittigen Begriff anwenden, so kommen wir zu dem einfachen Resultate: imbibirte und verkleisterte Stärke unterscheiden sich in nichts Anderem als in ihrem mizellaren Aggregatzustande. Zwischen den mizellaren Aggregatzuständen existiren natürlich geradeso Übergänge, wie etwa zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustande molecular zusammengesetzter Körper. Es lässt sich daher zwischen imbibirter und verkleisterter Stärke überhaupt keine scharfe Grenzlinie ziehen und erscheint jede darauf verwendete Mühe nutzlos.

Der Umstand, dass sich nach dem Gesagten imbibirte und verkleisterte Stärke wohl physikalisch, aber nicht chemisch von einander unterscheiden, hat für unsere Untersuchung zur Folge,

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

dass wir Kleisterfiltrat mit Amidulin identificiren müssen und somit auch mit der Granulose.

III. Die Erythrogranulose.

Mit diesem Namen bezeichnete Brücke in seinen „Studien über Kohlehydrate" [1] (1872) einen von ihm angenommenen Körper, der der Granulose sehr nahe stehen und sich von ihr nur dadurch unterscheiden soll, dass er das Jod stärker anzieht und es nicht blau, sondern roth einlagert. Alle übrigen chemischen und physikalischen Eigenschaften sollen jenen der Granulose gleich sein. Da auch ein Dextrin, u. zw. Brücke's Erythrodextrin vom Jod roth gefärbt wird, so war es vor Allem nöthig, zu untersuchen, ob sich Erythrodextrin und Erythrogranulose von einander unterscheiden und trennen lassen. Brücke gibt dafür in seinen „Vorlesungen über Physiologie" folgende Regel:

1. Wenn man aus einem Gemenge von Dextrin, löslicher Stärke und Erythramylum (d. i. Erythrogranulose und Stärkecellulose) die lösliche Stärke durch Gerbsäure ausfällt, so fällt man das ganze Erythramylum mit aus, während das Dextrin in Lösung bleibt.

2. Wenn eine zu untersuchende Lösung mit Jod eine rothe Farbe gibt, von der man im Zweifel ist, ob sie von Dextrin oder von Erythramylum herrührt, so versetzt man die Flüssigkeit reichlich mit Jod und säuert an. Dann senkt sich nach längerem Stehen das ganze Erythramylum zu Boden und wenn kein Dextrin in der Flüssigkeit ist, so bleibt darüber eine ungefärbte oder gelbliche Flüssigkeit, während umgekehrt, wenn die rothe Reaction nur von Dextrin herrührt, kein Niederschlag entsteht.

3. Endlich hat das Erythramylum eine stärkere Verwandtschaft zum Jod als die Granulose, das Dextrin aber eine geringere.

Soweit Brücke. Die Versuche, die ich, hiedurch angeregt, über die Erythrogranulose anstellte, ergaben folgendes Resultat.

Ad 1. Es erscheint mir vor Allem nicht ganz exact, einen Versuch, der die Fällbarkeit der Erythrogranulose durch Gerbsäure beweisen soll, statt mit Erythrogranulose mit Erythramylum anzustellen. Dieses letztere ist nämlich ein organisirter Rest des

[1] Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch. 65. Bd., 3. Abth.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Stärkekorns, der sogar noch die Gestalt desselben beibehalten hat. Was soll daran gefällt werden können? Schon bevor man Gerbsäure zusetzt, muss man ja durch einfaches Filtriren das Erythramylum am Filter behalten können, während sich dann das Erythrodextrin im Filtrate befindet. Wenn dieser Versuch überhaupt zu einem Ziele führen soll, so muss man eine Mischung von Erythrogranulose und Erythrodextrin, beide in Wasser gelöst, mit Gerbsäure behandeln. Da aber die Erythrogranulose nicht rein hergestellt werden kann, so machte ich auf folgende Art den

Versuch (3):

Ich digerirte Kleisterfiltrat bei circa 60° C. mit Diastase. Von Zeit zu Zeit nahm ich eine Probe, die ich immer in zwei Theile theilte. Den einen Theil behandelte ich mit festem Jod, den anderen mit concentrirter Tanninlösung. Aus einer Reihe von sehr vielen Proben, die so lange währten, bis ich mit Jod nur mehr Rothfärbung erhielt, ging zur Evidenz hervor, dass, so lange Gerbsäure noch einen Niederschlag gibt, Jod die andere Fraction derselben Probe stets zuerst blau und erst bei reichlicherem Zusatze violett bis roth färbte. Mit dem allmähligen Schwinden des Gerbsäureniederschlages trat auch die Violett- bis Rothfärbung mit Jod immer früher ein, und als ich mit Jod vom Anfang an nur mehr Rothfärbung erhielt, verursachte die Gerbsäure auch keinen Niederschlag mehr. Somit rührte die Rothfärbung in jedem Falle vom Dextrin und der durch die Gerbsäure hervorgerufene Niederschlag in jedem Falle vom Amidulin her.

Ad 2. Was über das Methodische des vorigen Versuches gesagt wurde, findet auch hier sinngemässe Anwendung. Man müsste also exacter Weise gelöste Erythrogranulose durch eingeworfene Jodkrystalle roth färben und durch Säuren fällen.

Versuch (4):

Ich digerirte wieder Kleisterfiltrat mit Diastase bei einer Temperatur von circa 60° C. und nahm wiederholt Proben daraus. So lange Jod noch eine Blaufärbung veranlasste, gab zugesetzte Salzsäure eine Fällung. Als nur mehr Rothfärbung zu erzielen war, gab die Säure auch keine Fällung mehr. Im Anfange, als

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Jod im Überschuss eine schwache Rothviolettfärbung hervorrief, fiel auf Zusatz von Säure noch alles heraus, es wurde von der fallenden Stärke das wenige vorhandene Dextrin mitgerissen. Einige Proben später aber blieb die überstehende Flüssigkeit schon röthlich, oder konnte, wenn Jod nicht im Überschusse und dieselbe daher farblos war, durch nachträglichen Jodzusatz geröthet werden. Auch hier haben wir es also nur mit Stärke und roth färbendem Dextrin zu thun.

Ad 3. Es ist in der That richtig, dass bei besonderer Vorsicht auch das Kartoffelstärkekorn mit sehr geringen Jodmengen zuerst roth gefärbt werden kann. So z. B. wenn man zu einem Häufchen Kartoffelstärkekörnern in einer Abdampfschale oder sonst auf einem weissen Grunde eine äusserst verdünnte Jodlösung treten lässt. Es tritt dann zuerst ein röthlicher Ton auf, der allerdings sehr bald von einem tiefblauen überdeckt wird. Diese Erscheinung war es hauptsächlich, welche Brücke zur Annahme der Erythrogranulose bewog. Da wir die Existenz dieses Körpers nicht bestätigt gefunden haben, so ist es unsere Aufgabe, nach einer anderen Art der Erklärung zu suchen. Zu diesem Zwecke diene folgender

Versuch (5):

Eine Mischung von filtrirtem Kartoffelstärkekleister und Erythrodextrin wird auf einem Uhrglase zu einer hyalinen Masse eingetrocknet und diese wird dann mit einem Collodiumhäutchen überzogen, welches bewirken soll, dass die Jodlösung möglichst langsam zu unserem Versuchsobjecte, dem Amidulin- und Dextringemenge diffundire. Damit haben wir künstlich ähnliche Bedingungen für die Jodreaction geschaffen, wie sie im Stärkekorn von Natur aus gegeben sind. Bringt man nun einen Tropfen Jodlösung auf das Collodiumhäutchen, so kann man durch denselben hindurch oder auf der Rückseite des Uhrglases deutlich wahrnehmen, dass zuerst die Rothfärbung des Dextrins und dann erst allmählig die Blaufärbung der Granulose zum Vorscheine kommt. Wischt man nach eingetretener Blaufärbung den Tropfen der Jodlösung weg, so entsteht um den blauen Kreis herum ein schmaler röthlicher Ring, welcher daher kommt, dass die Jodlösung nun unter dem Collodiumhäutchen

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

nach allen Seiten ein wenig vordringt und zuerst wieder das Dextrin färbt.

Das Resultat des Versuches war gar nicht anders zu erwarten. Der Jodlösung fällt hier nämlich eine doppelte Aufgabe zu; sie soll nicht bloss tingiren, sondern muss auch den zu tingirenden Körper erst lösen. Da aber Dextrin viel leichter im Wasser löslich ist als Granulose, so wird auch die Rothfärbung früher auftreten müssen als die Blaufärbung; denn ungelöste Granulose ist (wie oben nachgewiesen wurde) durch Jod nicht tinctionsfähig. Das Rothwerden des Stärkekorns erklärt sich also einfach durch beigemengtes Erythrodextrin und dessen leichtere Löslichkeit in Wasser.

Gegen die Art meiner Versuchsanstellung könnte eingewendet werden, dass hier eben die im Kleisterfiltrat enthaltene Erythrogranulose die Rothfärbung bedinge. Dem zu begegnen wurde mit derselben Stärkelösung, aber ohne vorherige Vermischung mit Dextrin der Controlversuch angestellt. Derselbe ergab ceteris paribus eine sofortige Blaufärbung beim Diffundiren des Jodtropfens.

IV. Das Amylodextrin.

Walter Nägeli hat im Jahre 1874 sehr werthvolle „Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe" geliefert, in denen man ihrer Ausführlichkeit wegen schon erwarten sollte, dass sich der Verfasser über den Unterschied zwischen löslicher Stärke und der von seinem Vater entdeckten Granulose ausspreche; aber hierüber ist nichts zu finden, und ich glaube keinen Irrthum zu begehen mit der Behauptung, dass das Wort Granulose nur einmal in dem ganzen Buche vorkommt, und da in parenthesi gelegentlich der historischen Einleitung. Auch nach einer genauen Begriffsabgrenzung zwischen Granulose und den von Walter Nägeli selbst aufgestellten Amylodextrinen suchen wir vergeblich. Wenigstens aber sind Unterschiede zwischen löslicher Stärke (die wir schon oben mit der Granulose identificirt haben) und Amylodextrin gegeben, ohne dass das Verhältniss der löslichen Stärke zur Granulose irgendwo berührt wäre.

Wenn von diesen Unterschieden einer greifbar zu nennen ist, so ist es der, dass Amidulin durch Gerbsäure und Bleiessig

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

aus seiner Lösung gefällt wird, Amylodextrin aber nicht. Diese Angabe konnte ich selbst bei den exactesten Versuchen nicht bestätigt finden. Ich erhielt in einer Lösung von Amylodextrin, das genau nach den Vorschriften Walter Nägeli's dargestellt war, mit concentrirter Gerbsäure stets denselben voluminösen weissen Niederschlag wie in der Amidulinlösung. Derselbe zeigte auch die Eigenschaft des analogen Stärkeniederschlages, beim Erwärmen sich wieder aufzulösen. An diesem Niederschlage konnte mich nur das Eine Wunder nehmen, wie es möglich war, ihn zu übersehen.

Dasselbe Resultat ergaben meine Versuche mit Bleiessig; ich erhielt mit demselben sowohl in Stärkelösungen, wie in Amylodextrinlösungen einen unzweifelhaften Niederschlag.

Nicht viel besser steht es um die anderen, von W. Nägeli angegebenen Unterscheidungsmerkmale. So soll frisch gefällte Stärke in Wasser unlöslich, frisch gefälltes Amylodextrin aber löslich sein.

Versuch (6):

Behandelt man Kleisterfiltrat mit Alkohol bis zur deutlichen Trübung und giesst nun Wasser zu, so wird die Flüssigkeit wieder ganz klar.

W. Nägeli meint jedoch, dass „die zu grosse Verdünnung die Trübung von selbst verschwinden" lässt, dass somit die frisch gefällte Stärke im Wasser nicht löslich sei. Da schon 1834 die beiden verdienstvollen Chemiker Payen und Persoz[1] das Gegentheil gefunden hatten, so schien mir der Einwand von „der zu grossen Verdünnung" ungenügend zu sein und ich stellte daher einen exacten Versuch hierüber an.

Beweisversuch (7):

Ich behandelte Kleisterfiltrat mit dem vier- bis fünffachen Volumen absoluten Alkohols, liess die Mischung einen Tag stehen und filtrirte dann. Am Filter blieb die Stärke, die ich mit Wasser aufnahm und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur einige Stunden digerirte. Darnach filtrirte ich und behielt die ungelöste Stärke

[1] Ann. chim. phys., 2, LVI.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

auf dem Filter, während ich das klare Filtrat, das nach W. Nägeli reines Wasser hätte sein müssen, in einer Kältemischung zum Frieren brachte; es schied dabei eine beträchtliche und unmöglich zu übersehende Menge Stärke aus, die auf dem Filter gesammelt mit Jod blau färbte.

Daraus geht klar hervor, dass nicht blos frisch gefällte Stärke, sondern sogar eine solche, die schon einen Tag unter Weingeist gelegen ist, noch immer in beträchtlicher Menge vom Wasser gelöst wird.

Als einen weiteren Unterschied führt W. Nägeli an, dass Stärke in Kalilauge quelle, während Amylodextrin sich darin löse, ohne zu quellen. Ich halte diesen Vergleich für durchaus unzulässig; denn mit den sogenannten Amylodextrinscheibchen ist nicht das organisirte Stärkekorn zu vergleichen, sondern abgedampfte oder mit Alkohol niedergeschlagene Stärke. Dabei ergibt sich aber eine vollständige Übereinstimmung der beiden in Frage stehenden Körper. Auch die Stärke quillt dann nicht bei Behandlung mit Kalilauge, sondern löst sich sofort, ohne zu quellen.

Ferner wird als Unterschied hervorgehoben, dass die Stärke von organischen Farbstoffen tingirt werde, Amylodextrinscheibchen aber nicht. Ich konnte auch dies nicht bestätigt finden. Vielmehr wurden die Amylodextrinscheibchen, die ich erhielt, nicht nur von organischen Farbstoffen tingirt, sondern sie lagerten sogar Jod ein. Freilich ist die Färbung bei der Kleinheit eines Scheibchens eine äusserst schwache und kann leicht ganz übersehen werden. Dass aber wirklich die Scheibchen mit organischen Farbstoffen und Jod gefärbt werden können, bewies mir der Umstand, dass dort, wo viele Scheibchen beisammen und übereinander lagen, auch unter dem Mikroskop die Färbung deutlich wahrzunehmen war, während die einzelnen Scheibchen fast farblos erschienen. Würde nun die Färbung von der Flüssigkeit herrühren, so müsste es ganz gleichgiltig sein, ob man durch die gefärbte Flüssigkeit hindurch einzelne Scheibchen, oder einen ganzen Haufen von solchen betrachten würde. Ja es würde eher der Haufen minder gefärbt erscheinen, weil über demselben sich nur eine dünnere Schichte der gefärbten Flüssigkeit befindet, als über den einzelnen Scheibchen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

W. Nägeli gibt weiters an, dass die Trommer'sche Kupferprobe durch Amidulin nicht reducirbar sei, durch Amylodextrin aber wohl u. zw. infolge Umwandlung desselben in Dextrin und Zucker. Beiläufig schiebe ich hier die Bemerkung ein, dass ich das Amylodextrin W. Nägeli's nie ganz dextrinfrei erhalten konnte. Dies geht aus der ganzen Bereitungsart desselben hervor und bedürfte daher kaum eines weiteren Beleges. Aber wir können uns hievon auch leicht überzeugen durch einen einfachen

Versuch (8):

Versetzt man eine sehr verdünnte Portion der über den Körnern stehenden salzsauren Stärkelösung der W. Nägeli'schen Versuche mit sehr wenig Jod, so erhält man zuerst eine blaue Reaction, bei mehr Jod jedoch tritt ein röthlicher Ton auf. Folglich ist nicht nur Stärke, die gleich anfangs blau färbt, vorhanden, sondern auch etwas Dextrin beigemengt, das den röthlichen Ton hervorruft.

Nunmehr ist es auch einleuchtend, dass man mit einem solchen, durch Dextrin verunreinigten Amylodextrin, eine, allerdings sehr geringe Kupferreaction erhalten musste. Diese bleibt aber selbst bei reinstem Amidulin nicht aus, weil schon das Stärkekorn nicht dextrinfrei ist und weil anderseits auch das Amidulin beim Kochen mit Kalilauge den Umwandlungsprocess durch Dextrin hindurch in Zucker beginnt. Die Reduction der Kupferprobe kann somit zur Distinction der Stärke vom Amylodextrin nicht herangezogen werden.

Ich gelange nun zur Besprechung der auffallendsten von den angegebenen Eigenschaften des Amylodextrins, nämlich der Krystallisation. Ich habe mich bemüht, genau auf die von W. Nägeli angegebene Weise die sogenannten Scheibchen darzustellen. Ich erhielt sie auch, aber immer wesentlich kleiner als W. Nägeli. Selbst wenn dieselben dicht beisammen lagen und das ganze Gesichtsfeld des Mikroskops bedeckten, hellten sie das Polarisationsfeld nicht auf. Somit geht ihnen das allerwesentlichste Kennzeichen der Krystallisation ab.[1] Die blosse Form der Scheibchen berechtigt allein keinesfalls zu dem Schlusse auf Krystallisation. Gibt ja doch Kleisterfiltrat, wenn es längere

[1] Das tesserale Krystallsystem ist ohnedies ausgeschlossen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Zeit gekocht worden ist, beim Frieren einen ganz ähnlichen Niederschlag von kleinen Kügelchen und Scheibchen. Wenn aber schon unbeträchtliche Schwankungen in der Dauer des Kochens auf die Form des beim Frieren ausfallenden Stärkeniederschlages einen deutlichen Einfluss ausüben, warum sollte eine ganz andere Art der Gewinnung des Amidulins, ein zwanzigtägiges Liegen unter Salzsäure, Fällung durch Alkohol u. s. w. nicht ebenfalls auf die Gestalt des Stärkeniederschlages verändernd einwirken können?

Die Auffassung dieser Scheibchen als Krystalle leidet ausserdem auch an anderen inneren Unwahrscheinlichkeiten. W. Nägeli selbst behauptet, dass das Amylodextrin nicht diffusibel sei. Und doch sollte es krystallisationsfähig sein? Auch steht das Amylodextrin nach W. Nägeli in jeder Beziehung gerade zwischen Stärke und Dextrin, d. i. zwischen zwei nicht krystallisationsfähigen Körpern. Warum dann diese merkwürdige Ausnahme in Bezug auf die Fähigkeit zu krystallisiren?

Gewöhnlich zubereitetes Amidulin fällt in Scheibchen und Stäbchen aus der Lösung, Amylodextrin nur in Scheibchen, die viel regelmässiger sind, als jene des Amidulins. Wenn diese Scheibchen in der That Krystalle sein sollen, so müssten sie auch dann als solche mit ihrer besonderen Eigenart zu erkennen sein, wenn man Amidulin und Amylodextrin zusammen aus gemeinsamer Lösung ausfrieren lässt. Diesbezügliche Versuche ergaben jedoch, dass man keineswegs im Stande ist, im Niederschlag zwei verschiedene Körper zu unterscheiden, dass vielmehr der Niederschlag so aussieht, als ob er blos von längere Zeit gekochtem Kleisterfiltrate herrühren würde.

Nachdem wir so alle angeblichen Unterschiede zwischen Amidulin und Amylodextrin als unrichtig erkannt und nachgewiesen haben, so sind wir wohl berechtigt, die künstlich errichtete Scheidewand zwischen diesen beiden Körpern zu beseitigen und zu erklären: Amidulin und W. Nägeli's Amylodextrin scheinen nach meinen Untersuchungen identisch zu sein.

Es ist nur ein scheinbarer Widerspruch, den man uns etwa vorhalten könnte, dass wir früher davon sprachen, Amidulin sei nicht diffusionsfähig, während wir jetzt das Amylodextrin, das aus den Körnern herausdiffundirt, mit dem Amidulin gleichsetzen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruchs diene das Folgende. Carl Nägeli sagt in seiner „Theorie der Gährung": „Wenn meine Erklärung, warum Mizellarlösungen nicht oder schwer diosmiren, richtig ist, so muss man die Diosmose vermehren können dadurch, dass man die molecularen Bewegungen in der Flüssigkeit lebhafter macht, oder dass man die Affinität der Mizelle unter sich vermindert, indem durch beide Mittel die Mizellarverbände zum Zerfallen in die einzelnen Theile veranlasst werden. Diese Wirkung haben je nach der Substanz Säuren oder Alkalien, wobei einstweilen fraglich bleibt, ob dieselben durch das eine oder das andere, oder durch beide Mittel zugleich wirken. Wasser zieht aus den Bierhefezellen kein Eiweis aus, dagegen vermag dies eine alkalische Lösung . . . . Andere organisirte Substanzen werden durch die Anwesenheit von Säuren befähigt, Mizellarlösungen zu bilden, oder in solchen durch Membranen zu diosmiren. Ausser den Kohlehydraten nenne ich das Pepsin, welches in neutraler Lösung nicht, wohl aber in salzsaurer Lösung durch die Membran der Pflanzenzellen hindurch geht." [1] Es bedarf nun wohl meine Behauptung, dass aus den Stärkekörnern bei Behandlung mit 12⁰/₀iger Salzsäure das Amidulin oder, was dasselbe ist, die Granulose herausdiffundirt, keiner weiteren Begründung mehr.

Die Jodreaction.

Obwohl man heute schon ganz allgemein annimmt, dass Jod und Stärke keine chemische Verbindung mit einander eingehen, so gebraucht man doch ebenso allgemein den Ausdruck „Jodstärke" oder sogar „Jodverbindung der Stärke". So wollen auch wir uns der Bequemlichkeit halber wenigstens des ersteren Ausdruckes bedienen.

Wenn es schon auffallend ist, dass eine so wichtige und so augenfällige Reaction, wie jene mit Jod auf Stärke erst im Jahre 1814 entdeckt wurde, so muss es wohl noch mehr auffallen, dass für eine der wichtigsten Eigenschaften der Jodstärke, nämlich deren Entfärbung in der Hitze bis heute noch keine allgemein und endgiltig angenommene Erklärung existirt.

---

[1] Vgl. auch Sitzungsberichte der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften vom 4. Mai 1878.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Den ersten Versuch, die erwähnte Erscheinung zu erklären, machte der französische Chemiker Baudrimont 1860,[1] welcher behauptete, dass beim Erwärmen das Jod sich verflüchtige. Beim Erkalten würden dann die über der Flüssigkeit stehenden Joddämpfe wieder absorbirt. Bereits im Jahre 1861 wurde diese Behauptung von Schönbein[2] schlagend widerlegt. Die Ansicht, die dieser an die Stelle der umgeworfenen Behauptung Baudrimont's setzte, ist kurz die folgende:

„Die Entfärbung der wässerigen Jodstärke, durch Erwärmung bewerkstelligt, dürfte einfach darauf beruhen, dass bei einer gewissen Temperatur Stärke und Jod von einander sich trennen und dann ein blosses Gemenge bilden, welches in der Kälte wieder zu einem chemischen Gemisch (chemischen Verbindung) wird und desshalb seine blaue Färbung wieder annimmt.“ Heute ist man ganz allgemein schon zu der Ansicht gekommen, dass die Jodstärke keine chemische Verbindung ist. Dann kann man aber auf keinen Fall die Schönbein'sche Erklärung annehmen. Die Neueren haben daher auf die Erklärung Pohl's[3] zurückgegriffen. So sagt z. B. Sachsse:[4] „Bei niederer Temperatur überwiegt das Absorptionsvermögen der Stärke, das Jod tritt daher an diese, mit steigernder Temperatur wächst umgekehrt das Lösungsvermögen des Wassers für Jod, während das der Stärke sinkt, daher tritt nun das Jod an das Wasser über.“ Pohl, beziehungsweise Sachsse machen hier eine Annahme, die nicht nur der inneren Wahrscheinlichkeit entbehrt, sondern auch für die Erklärung unserer fraglichen Erscheinung überflüssig ist, die Annahme nämlich, dass das Absorptionsvermögen der Stärke für Jod mit steigender Temperatur geringer werde. Dieser Behauptung fehlt ausser dem Beweise auch jeder Grund, sie als Hypothese anzunehmen. Denn auch hier bin ich der Meinung, dass die Naturwissenschaft erst dann zur Hypothese greifen darf, wenn die bekannten Thatsachen zur Erklärung nicht mehr ausreichen. Die Thatsachen aber, dass vom Wasser Jod stärker angezogen wird als von der Stärke und dass zweitens

---

[1] Compt. rend. 51, pag. 825.

[2] Journal f. prakt. Chemie. 84, pag. 402.

[3] Journal f. prakt. Chemie. 83.

[4] Die Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig 1877.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

das Wasser mit steigender Temperatur immer mehr Jod auflöst, genügen allein vollkommen zur Erklärung unserer fraglichen Erscheinung.

Sachsse erwähnt noch an einer anderen Stelle[1] die Entfärbung der Jodstärke in der Hitze. Er sagt nämlich: „Je niedriger die Temperatur ist, um so empfindlicher ist die Jodstärkereaction. Eine Jodkaliumlösung, welche $^1/_{528000}$ Jod als Jodkalium enthält, wird nach Fresenius mit etwas dünnem Stärkekleister versetzt, bei 0° durch Zusatz von etwas Untersalpetersäure schwach, aber noch ganz deutlich blau gefärbt, bei 13, 20 und 30° nicht mehr. Bei 13° erhält man erst eine schwache aber deutliche Blaufärbung mit einer Jodlösung von $^1/_{300000}$, bei 20° mit $^1/_{198000}$, bei 30° mit einer von $^1/_{99000}$ Jodgehalt. Bei 0° bleibt eine Jodkaliumstärkelösung von $^1/_{792000}$ Jodgehalt mit Untersalpetersäure farblos. Diese Erscheinungen erklären die allbekannte Thatsache der Entfärbung der Jodstärke durch höhere Temperatur.“ Ich kann darin aber durchaus keine Erklärung finden, vielmehr scheinen mir „diese Erscheinungen“ gar nichts Anderes zu sein, als die zu erklärende „allbekannte Thatsache der Entfärbung der Jodstärke durch höhere Temperatur“ allerdings genauer beschrieben und in Zahlen ausgedrückt, d. h. gemessen.

Brücke sagt in seinen Vorlesungen über Physiologie: „Man sieht, dass das Ganze eine Dissociationserscheinung ist, dass die Jodstärke bei höherer Temperatur nicht bestehen kann, dass das Jod aber noch in der Flüssigkeit bleibt und sich hinterher beim Erkalten wieder mit der Stärke verbindet.“

Hiezu machte ich folgenden

Versuch (9):

Ich kochte Stärke in Wasser durch eine Viertelstunde mit Jod im Überschuss und die Flüssigkeit behielt während der ganzen Zeit ihre tiefblaue Färbung. Selbstverständlich ersetzte ich von Zeit zu Zeit das verdampfende Jod durch frisch eingeworfene Stücke. (Beiläufig machte ich die Beobachtung, dass die Jodstärke etwas langsamer verkleisterte als ebenso lange gekochte jodfreie Stärke).

---

[1] L. c. pag. 97.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Abgesehen davon, dass man von einer Dissociationserscheinung nur bei einer chemischen Verbindung sprechen könnte, lehrt unser Versuch auch im Gegensatz zu dem meritorischen Inhalt der Behauptung Brücke's, dass die Jodstärke auch in der Hitze bestehen kann, sofern man nur die grössere Absorptionsfähigkeit des Wassers für Jod auf andere Weise befriedigt.

Dass das Wasser eine grössere Verwandtschaft zum Jod besitze als die Stärke, fand bereits Griessmayer.[1] Derselbe beobachtete ganz richtig, dass der erste Tropfen der Jodlösung, den man zu einer Stärkelösung fliessen lasse, „verschwinde"; ebenso ein weiter, dritter; erst ein vierter, fünfter Tropfen ruft Blaufärbung hervor. Da, wie schon oben erwähnt wurde, das heisse Wasser weit mehr Jod auflöst, lässt es daher auch viel mehr Jodlösungstropfen verschwinden, wenn man dieselben zur Stärkelösung fliessen lässt. Erwärmt man wässerige Jodstärke, so entzieht das warme Wasser der Stärke das Jod, da es nicht nur mehr Jod zu lösen vermag, sondern auch, ebenso wie das kalte Wasser, das Jod kräftiger anzieht, als dies die Stärke vermag. Beim Erkalten wird das überschüssig werdende Jod wieder von der Stärke aufgenommen, es tritt wieder Blaufärbung ein. Somit haben wir die Erscheinung ohne Zuhilfenahme irgend einer Hypothese erklärt.

Beizufügen wäre nun nur noch eine Vorstellung über die Ursache der Blaufärbung. Die Eigenschaften der Körper sind stets die letzten Grenzen der Erklärung. Wie man es eine Eigenschaft des Jodes nennt, dass es sich im Wasser mit gelbbrauner, in Alkohol mit rothbrauner, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit rothvioletter Farbe löst, so würde ich es ebenso für eine Eigenschaft des Jodes halten, dass es sich in der Kartoffelstärke mit blauer und in der Weizenstärke mit violetter Farbe löst.

Dass ich hier von einer Lösung des Jodes in der Stärke spreche, kann nicht mehr befremden, wenn ich hinzufüge, dass absolut trockene Stärke mit Jod nicht gebläut werden kann. Löst man daher Jod in einer Flüssigkeit, in der nicht gleichzeitig auch die Stärke löslich ist, also etwa in Alkohol, so

[1] Ann. Chem. Pharm. 1871.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

kann die Stärke mit einem solchen absoluten Jodalkohol nicht gebläut werden, auch wenn Jod im Überschuss vorhanden ist. Ein einfacher Versuch bestätigt dies.

Ein anderer strittiger Punkt in der Jodreaction ist die Farbe. Wir haben oben gesehen, dass Brücke aus dem Auftreten des rothen Tones in der Kartoffelstärke auf einen neuen Körper schloss und haben diese Ansicht dort widerlegt. Brücke deutet auch das Rothwerden des Weizenkleisters als Folge der beigemengten Erythrogranulose. Es ist aber nicht richtig, dass Weizenstärke bei Behandlung mit Jod zuerst roth und dann blau wird, dieselbe wird vielmehr gar nie blau, sondern nur violett. Violett erscheint natürlich in starker Verdünnung rosa. Somit erklärt sich nicht nur im Korn (s. oben), sondern auch im Kleisterfiltrat das Rothwerden auf einfachere Weise, als durch Annahme der Erythrogranulose.

Ich bemerke hier beiläufig, dass alle Jodreactionen, bei denen es auf eine genaue Bestimmung der Farbe ankommt, nicht mit einer Lösung von Jod, sei es in Wasser, in Alkohol, sei es gar in Jodkalium gemacht werden dürfen, sondern dass hier einzig und allein festes Jod zur Verwendung kommen kann. Diese methodische Vorschrift hat bereits W. Nägeli[1] gegeben und begründet.

Auf diese Weise untersucht, geben die verschiedenen Stärkesorten mit jeweilig gleichen Mengen Jod behandelt, nicht denselben Farbenton. Im Grossen und Ganzen lassen sich eine violettfärbende und eine blaufärbende Stärkemodification unterscheiden. Als Repräsentanten der ersteren Art würde ich die Weizen- und die Reisstärke betrachten und als die Repräsentanten der blaufärbenden Modification die Kartoffelstärke und jene von *Arum maculatum*.

Beim Kochen wird die violettfärbende in die blaufärbende Modification übergeführt, so dass jedes Kleisterfiltrat auch durch die geringste Jodmenge blau gefärbt wird.

Bisher war man der Ansicht, dass die „blaue" Stärke die grösste Anziehungskraft zum Jod besitze. Es scheint mir aber auf Grund einiger Beobachtungen eine präcisere Fassung von

[1] Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig 1874, pag. 42.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Nöthen zu sein. Schon oben wurde hervorgehoben, dass z. B. Wasser, geschweige denn Alkohol, eine stärkere Anziehungskraft zum Jod besitzen, als die Stärke. Uns handelt es sich hier aber beim Vergleiche nur um Stärke und ihre Verwandten wie Dextrine, u. dgl. In dieser Gruppe hat das blaufärbende Stärkekorn die grösste Anziehungskraft für das Jod.

Ich sage ausdrücklich Stärkekorn und nicht kurzweg Stärke, weil es eine, durch den Versuch leicht zu constatirende Thatsache ist, dass das organisirte Korn Jod reichlicher einlagert als die unorganisirte Stärke.

Beweisversuch (10):

Bereitet man, um dabei ganz exact vorzugehen, aus mechanisch zertrümmerten Kartoffelstärkekörnern mit kaltem Wasser eine Lösung, filtrirt und färbt das Filtrat mit Jod blau, so ist man im Stande durch eingeworfene Körner die Lösung völlig zu entfärben. Beim Filtriren bleiben die blauen Körner am Filter, während das farblose Filtrat mit Jod wieder gebläut werden kann.

Dass das Stärkekorn Jod auch stärker anzieht als das Erythrodextrin, lehrt ein ähnlicher, sehr instructiver

Versuch (11):

Man wirft in eine mit Jod roth gefärbte Dextrinlösung Stärkekörner im Überschuss ein und filtrirt. Am Filter bleiben die blauen Körner. Das farblose Filtrat erhält auf Zusatz von Jod sofort wieder seine schön weinrothe Färbung.

Schliesslich möchte ich noch einer Behauptung entgegentreten, die Höhnel [1] aufstellt. Er meint nämlich, dass das Filtrat von zerriebener Weizenstärke mit Jod nur gelb färbe. Das wäre einfach die Farbe der zugegossenen Jodlösung und beweist mir, dass Höhnel die Weizenstärke nicht wirklich zerrieben, sondern nur einen Aufguss davon mit Jod behandelt hat. Weizenstärke ist auch in der That wegen der Kleinheit der Körner schwer zu zerreiben, zumal in der Reibschale. Es gelingt auch dann kaum oder nur bei sehr wenigen Körnern, wenn man Glaspulver beimengt. Die beste Methode ist noch die, eine kleine Portion

[1] Franz v. Höhnel, Die Stärke und die Mahlproducte, 1882.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

möglichst scharf getrockneter Körner zwischen zwei starken Spiegelglasplatten in der Art zu zerreiben, dass man eine solche Platte über die andere, an der sie gut adhäriren muss, hinzieht, indem man sie gleichzeitig noch mittelst des ganzen Körpergewichtes auf die untere Platte, respective die darauf liegenden Körner anpresst. Hat man sich dann mikroskopisch überzeugt, dass die Körner wirklich zertrümmert sind, so nimmt man sie mit Wasser auf, filtrirt einige Male, bis man sich von der Abwesenheit von Stärketrümmern überzeugt hat und behandelt das Filtrat mit Jod. Man erhält dann selbstverständlich die für Weizenstärke charakteristische Violettfärbung.

Übersicht der gefundenen Resultate.

I. Nasse's Amidulin und Nägeli's Granulose sind identisch. (Versuche 1 und 2.)

II. Imbibirte und verkleisterte Stärke unterscheiden sich nur in der Anordnung ihrer Mizellen (d. h. in ihrem mizellaren Aggregatzustande). Kleisterfiltrat und Amidulin sind sonach identisch.

III. Die von Brücke aufgefundene Stärkereaction, die ihn zur Annahme der Erythrogranulose führte, lässt sich ungezwungener durch beigemengtes Erythrodextrin erklären und beruht auf der leichteren Löslichkeit dieser Substanz im Wasser. (Versuche 3—5.)

IV. Der von W. Nägeli mit 12%iger Salzsäure aus der Stärke ausgezogene, von ihm krystallisationsfähig beschriebene und Amylodextrin genannte Körper scheint nach meinen Untersuchungen sowohl, als nach meinen Erwägungen nichts Anderes zu sein als Granulose. (Versuche 6—8.)

V. Die Entfärbung der Jodstärke in der Hitze ist keine Dissociationserscheinung, da die Jodstärke bei Jodüberschuss auch in der Hitze bestehen kann. Die Entfärbung tritt vielmehr desshalb ein, weil Wasser das Jod stärker anzieht als die Stärke und weil heisses Wasser eine viel grössere Absorptionsfähigkeit für Jod besitzt, als kaltes Wasser. (Versuche 9—11.)